

Hard multilayer coating produced by ion deposition of titanium nitride, titanium carbonitride and i-carbon

Patent number: FR2596775
Publication date: 1987-10-09
Inventor: MACHET JEAN; LORY CLAUDE; WEISSMANTEL CHRISTIAN
Applicant: UNIV LIMOGES (FR)
Classification:
- international: C23C14/02; C23C16/26; C23C28/04; C23C14/02;
C23C16/26; C23C28/04; (IPC1-7): C23C8/36
- european: C23C14/02D; C23C16/26; C23C28/04
Application number: FR19860004944 19860407
Priority number(s): FR19860004944 19860407

[Report a data error here](#)

Abstract of FR2596775

Hard multilayer coating produced by ion deposition. According to the invention the hard coating comprises firstly a layer of titanium nitride, then a layer of titanium carbonitride, then a layer of i-carbon. According to the invention the deposition of the various layers is performed in an ion deposition device under low pressure comprising a substrate-carrier cathode 8, a device for evaporating titanium 3 using an electron gun 5, gas delivery piping 10, 11, a gas ionisation filament 14 and a positively polarised third electrode 9. The deposition of titanium nitride is obtained by discharge in nitrogen and simultaneous evaporation of titanium. The progressive replacement of nitrogen by a hydrocarbon makes it possible to obtain the carbonitride deposit. The finish layer of i-carbon is deposited after the removal of the nitrogen and of the evaporation of titanium.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 596 775

(21) N° d'enregistrement national :

86 04944

(51) Int Cl⁴ : C 23 C 8/36.

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 7 avril 1986.

(71) Demandeur(s) : UNIVERSITE DE LIMOGES. — FR.

(30) Priorité :

(72) Inventeur(s) : Jean Machet, Claude Lory et Christian Weissmantel.

(43) Date de la mise à disposition du public de la demande : BOPI « Brevets » n° 41 du 9 octobre 1987.

(73) Titulaire(s) :

(60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

(74) Mandataire(s) : Cabinet Beau de Loménie.

(54) Revêtement dur multicoques élaboré par dépôt ionique de nitre de titane, carbonitrite de titane et i-carbone.

(57) La présente invention concerne un revêtement dur multicoques élaboré par dépôt ionique. Selon l'invention, le revêtement dur comprend d'abord une couche de nitre de titane, puis une couche de carbonitrite de titane, puis une couche de i-carbone.

Selon l'invention, on effectue le dépôt des différentes couches dans un dispositif de dépôt ionique sous faible pression comportant une cathode porte-sous-trait 8, un dispositif d'évaporation de titane 3 par un canon d'électrons 5, des tuyauteries d'aménée de gaz 10, 11, un filament 14 d'ionisation du gaz, et une troisième électrode 9 polarisée positivement.

Le dépôt de nitre de titane est obtenu par décharge dans l'azote et évaporation simultanée de titane. Le remplacement progressif de l'azote par un hydrocarbure permet d'obtenir le dépôt de carbonitrite. La couche de finition de i-carbone est déposée après suppression de l'azote et de l'évaporation de titane.

FR 2 596 775 - A1

Revêtement dur multicouches élaboré par dépôt ionique de nitrure de titane, carbonitrure de titane et i-carbone.

La présente invention concerne un revêtement dur multicouches élaboré par dépôt ionique et comportant une couche de 05 nitrure de titane, et aussi un procédé pour la réalisation de ce revêtement et un dispositif pour la mise en oeuvre de ce procédé.

On sait que par la combinaison de plusieurs couches de matériaux différents, on arrive à obtenir un revêtement composite dont les propriétés sont notablement améliorées par rapport à 10 l'utilisation d'un seul de ces matériaux.

Les revêtements constitués de matériaux durs, tels que carbure, ou nitrure de titane sont bien connus et largement utilisés dans l'industrie pour obtenir, soit des duretés superficielles accrues, soit une amélioration du coefficient de 15 frottement, une meilleure protection contre la corrosion, et souvent une combinaison de ces effets favorables.

Les méthodes de réalisation de ces revêtements sont également bien connues et très diverses allant des procédés de dépôt chimique aux procédés de dépôt ionique, ceux-ci consistant, 20 d'une façon générale, à projeter des ions des différents matériaux destinés à constituer le revêtement sur la surface du corps ou substrat à recouvrir. Les procédés de dépôt ionique de carbure de titane et de nitrure de titane sont déjà mis en oeuvre à grande échelle dans l'industrie, par exemple pour le revêtement de 25 l'arête tranchante des outils de coupe.

Les méthodes de dépôt ioniques sont elles-mêmes diverses par les conditions de mise en oeuvre et la détermination des différents paramètres du dépôt tel que l'intensité du champ électrique, la pression de gaz régnant dans l'enceinte du 30 dispositif, la température du substrat à recouvrir, et aussi l'ordre dans lequel s'effectue les dépôts dans des revêtements multicouches, ainsi que la nature des matériaux mis en oeuvre.

Parmi les avantages du dépôt ou bombardement ionique, on peut citer une adhérence améliorée du revêtement sur le substrat, 35 la formation de couches denses et uniformes, l'activation des

transitions de phases ou des réactions chimiques, sans que la température du substrat s'élève considérablement, et enfin la réalisation de structures métastables, par exemple de mélanges atomiques sans restriction stoechiométrique.

05 On a pu ainsi réaliser expérimentalement le dépôt ionique de couches de carbone en phase métastable, dont les propriétés sont semblables à celles du diamant, ce carbone étant dénommé "i-carbone", pour rappeler le rôle essentiel des ions dans son procédé de préparation. L'article de C. Weissmantel, "Preparation,
10 Structure and properties of hard coatings on the basis of i-C and i-BN", paru dans "Thin Films from free atoms and particles" (Klabunde, Academic Press, 1985) décrit en détail les propriétés et procédés de préparation du i-carbone. Ce dernier présente des caractéristiques avantageuses, entre autres une très grande dureté,
15 un coefficient de frottement bas, une résistance aux contraintes de compression considérable, et des propriétés anticorrosion remarquables.

Par contre, la réalisation d'une parfaite adhérence du i-carbone sur un substrat métallique présente quelques
20 difficultés.

L'invention a pour but de regrouper les avantages des couches de i-carbone avec ceux des revêtements bien connus de nitrure de titane, tout en assurant une adhérence maximale des couches sur le substrat, et entre elles. Conformément à la présente invention, ce but est atteint du fait que le revêtement dur multicoches élaboré par dépôt ionique sur la surface d'un substrat et comprenant une couche de nitrure de titane TiN, comporte, en outre, sur ladite couche de TiN, d'abord, une couche de transition de carbonitrure de titane Ti(C,N), puis une couche de finition de i-carbone i-C.
30

Grâce à l'invention, on obtient un revêtement qui a simultanément une très grande dureté, un coefficient de frottement bas et de très bonnes propriétés anticorrosion, et qui de plus, a une adhérence sur le substrat considérablement renforcée.

35 Il s'est avéré que dans cette disposition, la

structure du i-carbone permet d'assurer une bonne liaison avec la couche sous-jacente.

Selon une réalisation avantageuse de l'invention, le revêtement comprend, en outre, une couche de titane déposée entre 05 le substrat et la couche de TiN.

Le revêtement multicouches selon l'invention présente par la présence de i-C en couche extérieure, tous les avantages de celui-ci. En particulier, la dureté du revêtement est typiquement supérieure à 30 G.Pa (dureté Vickers) et peut atteindre et même 10 dépasser 50 G.Pa, alors que la dureté des revêtements de TiN connus est seulement de l'ordre de 25 G.Pa. De même, le coefficient de frottement est inférieur à 0,1, et peut même atteindre 0,04, alors que le coefficient de frottement du TiN est de l'ordre de 0,2. De plus, la résistance à la corrosion a été 15 notablement améliorée.

Les précédentes caractéristiques du revêtement selon l'invention rendent son utilisation particulièrement avantageuse dans le domaine des outils de coupe tels que forets et plaquettes de coupe grâce à sa dureté, pour des pièces mécaniques en mouvement relativement rapide pour réduire le frottement et l'usure. Les 20 caractéristiques anticorrosion sont avantageuses pour la réalisation de couches dures, et protectrices sur des matériaux divers (métaux, céramique, verre, etc...). Le revêtement peut également être avantageusement utilisé comme couche inerte sur des 25 implants médicaux.

De plus, selon l'épaisseur de la couche de i-C, la couleur du revêtement peut varier de la couleur or, pour des couches de i-C d'épaisseur inférieure à 0,5 µm, à la couleur noire pour des épaisseurs de i-C supérieure à 2 µm. Pour des épaisseurs 30 intermédiaires, les couleurs sont rougeâtres ou bleuâtres. Dans tous les cas, un aspect brillant est observé. Ces dernières caractéristiques permettent la réalisation d'effets décoratifs, simultanément à la protection et la dureté apportées par le

revêtement multicouches.

L'invention a également pour objet un procédé d'élaboration d'un revêtement dur multicouches par dépôt ionique comprenant le dépôt sur la surface d'un substrat, d'une couche de nitrure de titane, caractérisé en ce qu'on effectue ensuite, sur 05 la couche de TiN, un dépôt ionique d'une couche de Ti(C,N), puis d'une couche de i-C.

Plus particulièrement, selon le procédé, objet de l'invention, on effectue successivement :

- 10 - le nettoyage du substrat par bombardement ionique obtenu par décharge dans un gaz inerte,
- le dépôt de la couche de titane par évaporation du titane en maintenant la décharge,
- 15 - le dépôt de la couche de nitrure de titane par remplacement progressif du gaz inerte par de l'azote,
- le dépôt de la couche de transition de carbonitrure de titane par remplacement progressif de l'azote par un hydrocarbure,
- le dépôt de la couche de i-carbone par arrêt de 20 l'évaporation de titane et suppression de l'azote, et poursuite de la décharge dans l'hydrocarbure.

L'élaboration successive des différentes couches par dépôt ionique assure, en fait, une interénétration atomique au niveau des interfaces entraînant un passage progressif d'une composition à la suivante, et en conséquence, une très bonne 25 adhérence des couches entre elles. Le dépôt ionique de Ti (ou TiN) directement sur la surface du substrat assure, quant à lui, une "couche d'accrochage" améliorant l'adhérence du revêtement sur le substrat.

L'invention concerne également un dispositif de dépôt ionique pour la mise en oeuvre du procédé ci-dessus, ce dispositif comprenant une enceinte étanche comportant un couvercle, et dans laquelle sont placés : une cathode porte-substrat entourée d'un écran, un dispositif d'évaporation du titane comportant un canon à électrons, des moyens d'alimentation en gaz, un écran mobile rétractable situé au-dessus du dispositif d'évaporation du titane, 35

et des orifices reliés à une pompe à vide. Conformément à l'invention, cette enceinte est constituée de deux chambres superposées séparées par une cloison intermédiaire, chaque chambre comportant un orifice relié à une pompe à vide, le canon à électrons étant disposé au niveau de la platine intermédiaire et la chambre supérieure étant pourvue sur sa périphérie de solénoïdes. Un filament de tungstène chauffé par effet Joule est placé entre la cathode porte-substrat et l'écran mobile et une troisième électrode polarisée positivement est placée au-dessus dudit filament et sous ladite cathode.

D'autres caractéristiques et avantages apparaîtront dans la description d'un mode particulier de l'invention qui va être faite en relation avec les dessins annexés dans lesquels :

- la figure 1 est une représentation simplifiée en vue partiellement éclatée d'un dispositif de dépôt ionique conforme à l'invention ;
- la figure 2 est une vue de dessus d'une électrode du dispositif appelée troisième électrode, et d'un filament placé sous ladite troisième électrode montrant leur forme et disposition relative.

On va d'abord décrire le dispositif de dépôt ionique de la figure 1, puis on détaillera les étapes caractéristiques du procédé mis en oeuvre grâce audit dispositif pour réaliser le revêtement dur multicouches de TiN, Ti(C,N) et i-C.

Le dispositif de la figure 1 est un appareil de dépôt ionique comprenant entre autres les différents organes indispensables dans ce type d'appareil et connus par les dispositifs de l'art antérieur. En particulier, ne sont pas représentés les dispositifs auxiliaires et néanmoins indispensables au fonctionnement tels que pompes à vide, sources d'énergie électrique, sources des divers gaz, etc... ainsi que leurs moyens de commande et de contrôle.

L'appareil de la figure 1 est constitué d'une enceinte 1 étanche en acier inox de forme cylindrique d'axe vertical. Cette enceinte 1 comprend une partie supérieure 18 et une partie

inférieure 19, séparées par une platine intermédiaire 2. La partie supérieure 18 est fermée par un couvercle 17 qui supporte les différents organes suivants, placés à l'intérieur de l'enceinte supérieure 18 :

05 - Au centre, une cathode porte-substrat 8 de forme générale cylindrique entourée par un écran 15 et dont la face inférieure, perpendiculaire à l'axe du dispositif supporte le substrat dont on réalise le revêtement. La cathode porte-substrat 8 ne présente pas de particularité notable par rapport aux cathodes connues et on ne la décrira pas plus en détail. On rappelle seulement que la cathode 8 est polarisée négativement par rapport à la masse de l'enceinte 1 sous une tension de quelques milliers de Volts.

10 15 - Sous la cathode porte-substrat 8, une électrode, appelée troisième électrode 9, et sous celle-ci, un filament en tungstène 14 chauffé par effet Joule.

20 25 - Des tuyauteries 10, 11 d'aménée des différents gaz, qui traversent le couvercle de manière étanche, sont reliées par leurs extrémités extérieures aux sources de gaz, non représentées, et qui débouchent dans l'espace situé sous ledit filament 14 et ladite troisième électrode.

30 35 - Un écran 16 mobile rétractable commandé par une poignée rotative située au-dessus du couvercle 17, et prévu pour s'interposer entre le canon à électrons 5 et la cathode porte-substrat 8, en dessous des extrémités débouchantes intérieures des tuyauteries 10, 11.

Les fonctions de la troisième électrode 9, du filament 14. et de l'écran mobile 16, seront décrites de manière plus détaillée ci-après.

La partie supérieure 18 de l'enceinte 1 comporte également un orifice de pompage 7, destiné à être raccordé à une pompe à vide, pour obtenir le vide requis à l'intérieur de ladite partie supérieure 18.

Des solénoïdes 12, 13 sont disposés autour de la partie supérieure 18 en enroulements d'axe vertical, et sont destinés à

créer un champ magnétique dans l'enceinte pour concentrer le plasma ionisé créé dans le processus lors de la décharge induite par la polarisation de la cathode porte-sous-trait.

La partie inférieure 19 de l'enceinte 1 comporte également un orifice de pompage 6, relié à une pompe à vide. A l'intérieur de cette partie, et fixée par des moyens adéquats sur la platine intermédiaire 2, se trouve le canon à électrons 5 et le dispositif d'évaporation du titane. Ces organes sont d'un type bien connu de l'art antérieur, et il n'en sera pas fait de description plus précise. Il est cependant rappelé que ces organes sont destinés dans le processus de dépôt ionique, à vaporiser le titane contenu dans le dispositif 3 par bombardement électronique.

La platine 2 est percée d'un orifice obturable par une soupape 4, et susceptible de mettre en communication les parties supérieure 18 et inférieure 19.

Par exemple, la soupape peut être ouverte pendant la mise au vide, au début du processus, par aspiration par l'orifice de pompage 6 de la partie inférieure, puis la soupape est fermée lors de l'introduction de gaz dans la partie supérieure 18, ce qui permet de conserver un vide beaucoup plus poussé dans la partie inférieure 19 que dans ladite partie supérieure 18.

La séparation de l'enceinte 1 en deux parties est destinée à assurer un meilleur contrôle de la pression régnant dans chaque partie, et en conséquence, à créer un vide suffisant pour éviter les risques d'amorçage pouvant exister au niveau du canon à électrons en cas de présence gazeuse en quantité trop importante.

On va maintenant résumer brièvement le principe du dépôt ionique en basse pression. Après avoir fait un vide poussé dans l'enceinte, on introduit un gaz sous une faible pression, de l'ordre de 10^{-2} Pa, et une décharge est réalisée par application d'une tension négative (quelques milliers de Volts) par rapport à la masse de l'enceinte à la cathode porte-sous-trait. Les ions positifs du plasma ainsi créé sont alors accélérés et projetés sur la cathode. Dans le cas de la présente invention, ces ions proviennent, soit du titane vaporisé par le canon à électrons,

soit du gaz introduit dans l'enceinte et dont l'ionisation est effectuée par les électrons libérés par une cathode chaude (constituée ici par le filament 14).

Le dépôt ionique sur le substrat est formé d'une couche de matériau correspondant aux ions projetés. On comprend aisément que l'"accrochage" sur le substrat dépend de l'énergie des ions projetés et donc de la tension cathode, et de la pression gazeuse. Si la tension augmente et la pression diminue, l'énergie des ions augmente et leur fixation sur le substrat est plus tenace.

05 Si la tension augmente et la pression diminue, l'énergie des ions augmente et leur fixation sur le substrat est plus tenace.

10 Toutefois, si l'énergie devient trop importante, il se produit un effet de décapage par des ions qui ne se fixent pas. Cet effet est utilisé, comme on le verra plus loin, pour nettoyer ce substrat, avant dépôt.

15 La fonction du filament 14 est d'émettre des électrons pour ioniser le gaz introduit dans la partie supérieure 18 de l'enceinte 1. Les électrons émis par le filament traversent la zone de plasma créée autour de la cathode chaude (filament 14) plusieurs fois avant d'atteindre la grille d'anode constituée par la troisième électrode 9, laquelle est polarisée positivement par rapport à la masse de l'enceinte.

20 25 30 35

Conformément à l'invention, la troisième électrode 9, représentée à la figure 2, est constituée d'un tube 20, dont une partie est cintrée selon une forme sensiblement circulaire ou elliptique, et supporte un grillage 21. Plus précisément, selon un mode particulier de réalisation, la troisième électrode est semblable à une raquette dont le cadre est constitué par le tube 20, et sur lequel est fixé, comme un tamis, le grillage 21. Les deux extrémités du tube 20 sont placées parallèlement l'une à l'autre et coudées de façon que le grillage se trouve parallèle à la face inférieure de la cathode porte-substrat 8, soit perpendiculaire à l'axe vertical du dispositif, et maintenu, par les extrémités verticales du tube 20, au niveau de leur passage étanche au travers du couvercle 17. Une particularité de la troisième électrode 9 est qu'elle est refroidie par circulation d'eau dans le tube 20.

La fonction de cette troisième électrode 9 est de capter les électrons circulant dans le plasma et d'éviter leur dispersion sur les parois de l'enceinte, qui pourrait se produire au détriment de la concentration du plasma. Il est rappelé que la 05 concentration du plasma est également favorisée par le champ magnétique produit par les solénoides 12, 13, et que l'écran 15 participe à la non-dispersion des ions attirés par la cathode 8.

L'écran mobile 16 évite, d'une part, le passage d'ions Titane vers la cathode 8, lorsque l'on veut arrêter la projection 10 de Titane, et d'autre part, la pollution du titane par des particules provenant du plasma, lorsque le bombardement électronique du titane est interrompu.

On va maintenant décrire un cycle typique de dépôt des couches dures composites conformément au procédé objet de 15 l'invention.

Après mise en place du substrat sur le porte-substrat 8, et mise en place du titane dans son dispositif d'évaporation, on ferme hermétiquement l'enceinte 1, et on y fait un vide initial poussé (environ $6,5 \cdot 10^{-5}$ Pa). On introduit un gaz inerte, de préférence de l'argon, sous une pression d'environ 0,65 Pa. On effectue alors une décharge dans l'argon sous une tension de 3 000 V, c'est-à-dire que la cathode porte-substrat 8 est polarisée à - 3 000 V par rapport à la masse de l'enceinte, et avec une intensité de 50 mA. Ceci a pour effet de bombarder la surface du 20 substrat par des ions Ar⁺ ayant une énergie de 1 à 3 KeV, et, 25 ainsi, de nettoyer celui-ci pour préparer sa surface au dépôt.

On vaporise le titane contenu dans le dispositif d'évaporation 3 par bombardement d'électrons émis par le canon à électrons 5, et l'écran mobile 16 étant rétracté, il se forme un 30 dépôt de Ti sur le substrat. Ce dépôt peut être plus ou moins accentué par le bombardement simultané d'ions Ar⁺. De même, on règle l'épaisseur de la couche de Titane pur, en faisant varier la durée du dépôt.

En maintenant la vaporisation du titane, on 35 remplace progressivement l'argon par de l'azote, et on poursuit le

dépôt qui est alors un dépôt de TiN, sous une pression d'azote de $6,5 \cdot 10^{-2}$ à 0,13 Pa, et une tension de décharge de 2 000 V avec un courant de décharge de 250 mA. Pendant le dépôt, la cathode porte-sous-trait est refroidie pour maintenir la température du substrat à 300° C. Du fait de la variation progressive des paramètres, en particulier des pressions des différents gaz, il n'y a pas d'interface net entre deux couches superposées, mais une variation progressive de composition, ce qui est un important facteur d'adhérence des différentes couches.

10 Ensuite, on réduit progressivement la pression d'azote et simultanément on alimente le dispositif en benzène en augmentant progressivement sa pression, tout en maintenant constante l'évaporation du titane. On passe ainsi progressivement de la couche de nitride de titane à celle de carbure, par création 15 d'une couche de carbonitrure.

On arrête ensuite l'évaporation de titane, simultanément à la fermeture de l'amenée d'azote, le dispositif continuant à être alimenté en benzène sous une pression de $6,5 \cdot 10^{-2}$ Pa. On effectue alors le dépôt de i-carbone sous une tension de 1 000 V 20 avec un courant de décharge de 40 mA. La température du substrat est maintenue au maximum à 200° C.

Le cycle se termine par l'arrêt de la décharge, de l'alimentation en benzène, le retour à la pression atmosphérique et la dépôse du suôstrat.

25 Comme on le voit dans la description qui vient d'être faite, la couche de transition de carbonitrure de titane a une concentration en azote décroissant régulièrement, et une concentration en carbone croissant en partant de la couche de nitride de titane, vers la couche de carbone.

30 On peut également omettre l'étape de dépôt de carbonitrure de titane, en passant rapidement de l'alimentation en azote à celle en benzène. Dans ce cas, la formation de la couche intermédiaire de Ti(C,N) se fait directement par l'implantation d'ions de carbone ou de carbone hydrogéné dans la couche précédemment déposée de TiN. L'énergie des ions est de 0,8 à 3 KeV,

et il se forme un mélange atomique assurant la liaison des couches voisines.

Le revêtement multicouches élaboré par dépôt ionique trouve, par ses propriétés de dureté élevée, de faible coefficient de frottement, et de résistance à la corrosion, son application dans de nombreux domaines, de la mécanique à la médecine ainsi que cela a été décrit précédemment, et également comme couche décorative. Les couches peuvent être élaborées sur des substrats quelconques tels que acier, alliages durs, céramiques, verre, etc..

Typiquement, l'épaisseur des couches est comprise entre 1 et 20 μm , suivant les paramètres de dépôt. Bien entendu, d'autres épaisseurs peuvent être obtenues, tout en restant dans le cadre de l'invention. De même, le dispositif et le cycle décrit précédemment à titre d'exemple ne sont aucunement limitatifs et les valeurs des pressions, température, tension et intensité sont données à titre d'exemple. Diverses modifications pourront être apportées par l'homme de l'art aux procédé et dispositifs décrits ci-dessus sans sortir du cadre de l'invention défini par les revendications.

REVENDICATIONS

1. Revêtement dur multicouches élaboré par dépôt ionique sur la surface d'un substrat, comprenant une couche de nitrure de titane,
05 caractérisé en ce qu'il comprend, en outre, sur la couche de nitrure de titane, d'abord une couche de transition de carbonitrure de titane, puis une couche de finition de i-carbone.
2. Revêtement dur selon la revendication 1, caractérisé en ce que la couche de transition de carbonitrure de titane a une 10 concentration en azote décroissant régulièrement et une concentration en carbone croissant, en partant de la couche de nitrure de titane vers la couche de i-carbone.
3. Revêtement dur selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce qu'il comprend, en outre, une couche de titane 15 déposée entre le substrat et la couche de nitrure de titane.
4. Procédé d'élaboration d'un revêtement dur multicouches par dépôt ionique comprenant le dépôt, sur la surface d'un substrat, d'une couche de nitrure de titane, caractérisé en ce que l'on effectue ensuite, sur la couche de 20 nitrure de titane, le dépôt ionique d'une couche de carbonitrure de titane, puis d'une couche de i-carbone.
5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce qu'on effectue préalablement au dépôt de la couche de nitrure de titane, un dépôt ionique d'une couche de titane pur directement sur 25 la surface du substrat.
6. Procédé selon l'une des revendications 4 et 5, caractérisé en ce qu'on effectue successivement :
 - le nettoyage du substrat par bombardement ionique obtenu par décharge dans un gaz inerte,
 - le dépôt de la couche de titane par évaporation du titane en maintenant la décharge,
 - le dépôt de la couche de nitrure de titane par remplacement progressif du gaz inerte par de l'azote,
 - le dépôt de la couche de transition de carbonitrure de titane par remplacement progressif de l'azote par un hydrocarbure,30
35

- le dépôt de la couche de i-carbone par arrêt de l'évaporation de titane et suppression de l'azote, et poursuite de la décharge dans l'hydrocarbure.

05 7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce qu'à la fin du dépôt de nitrure de titane, on procède rapidement au remplacement de l'azote par un hydrocarbure, de sorte que la couche de transition de carbonitrure de titane est formée directement par l'implantation d'ions de carbone ou de carbone hydrogéné émanant de l'hydrocarbure, sur la couche de nitrure de
10 titane.

8. Procédé selon l'une des revendications 6 et 7, caractérisé en ce que le gaz inerte est de l'argon et que l'hydrocarbure est du benzène.

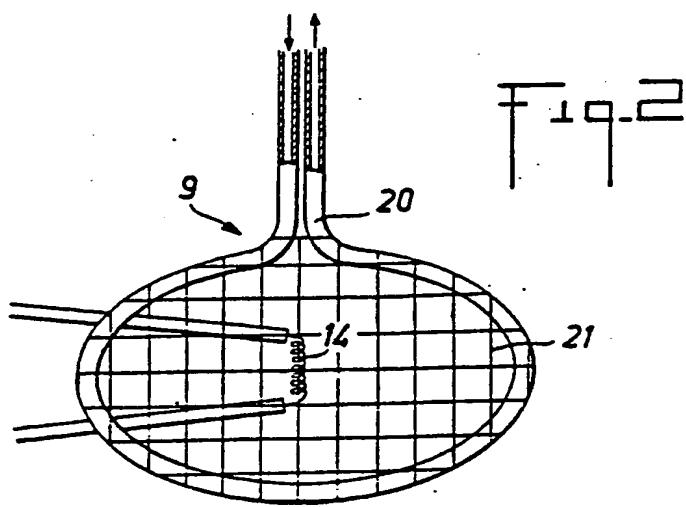
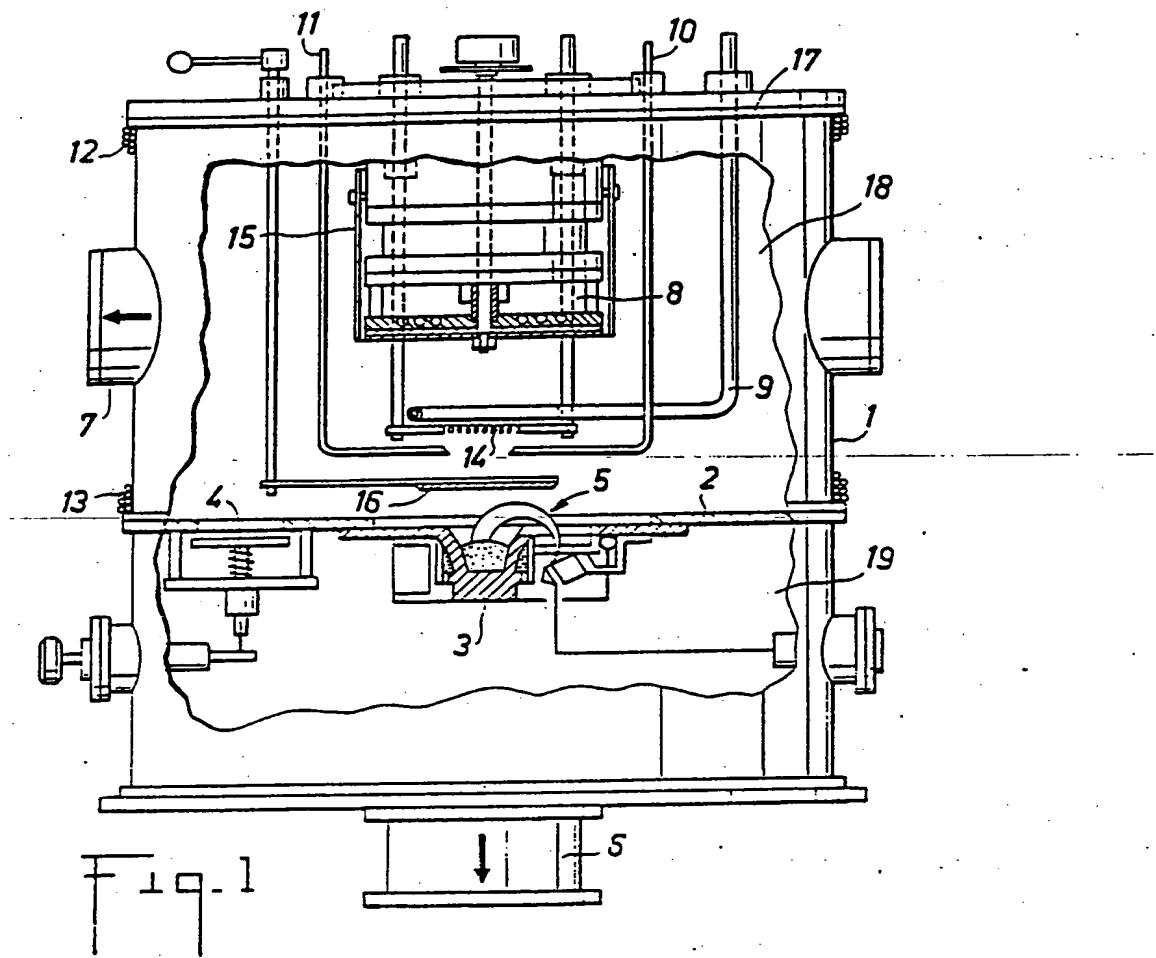
15 9. Procédé selon l'une des revendications 4 à 8, caractérisé en ce qu'on maintient la température du substrat à 300° C environ pendant le dépôt de nitrure de titane et à 200° C environ pendant le dépôt de i-carbone.

20 10. Dispositif de dépôt ionique pour la mise en œuvre du procédé selon l'une des revendications 4 à 8, comprenant une enceinte étanche (1) comportant un couvercle (17), et dans laquelle sont placés : une cathode porte-substrat (8), entourée d'un écran (15), un dispositif d'évaporation du titane (3) comportant un canon à électrons (5), des moyens d'alimentation en gaz (10, 11), un écran mobile rétractable (16) situé au-dessus du dispositif d'évaporation du titane (3), et des orifices (6, 7) reliés à une pompe à vide,

25 caractérisé en ce que l'enceinte (1) est constituée de deux chambres (18, 19) superposées séparées par une cloison intermédiaire (2), chaque chambre comporte un orifice (6, 7), relié à une pompe à vide, le canon à électrons (5) est disposé au niveau de la platine intermédiaire (2), la chambre supérieure (18) est pourvue sur sa périphérie de solénoïdes (12, 13), un filament de tungstène (14) chauffé par effet Joule est placé entre la cathode porte-substrat (8) et l'écran mobile (16), et une 30 troisième électrode (9) polarisée positivement est placée au-dessus
35

dudit filament (14) et sous ladite cathode (8).

11. Dispositif selon la revendication 10, caractérisé en
ce que la troisième électrode (9) est constituée d'un tube
(20) dont une partie est cintrée et supporte un grillage (21)
05 disposé parallèlement à la face inférieure de la cathode
porte-sousstrat et que ladite troisième électrode est refroidie par
circulation d'eau dans ledit tube.



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.